PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-005391

(43) Date of publication of application: 08.01.2003

(51)Int.CI.

G03G 5/04 G03G 5/05

G03G 5/06 G03G 9/12

(21)Application number: 2001-190946

(71)Applicant: KYOCERA MITA CORP

(22)Date of filing:

25.06.2001

(72)Inventor: AZUMA JUN

UCHIDA MASANORI

(54) SINGLE LAYER TYPE ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single layer type electrophotographic photoreceptor having high sensitivity and a long service life and usable in an image forming apparatus which adopts a wet developing system using a nonvolatile oil as a developing solution.

SOLUTION: The single layer type electrophotographic photoreceptor used in an image forming apparatus which adopts a wet developing system using a developing solution containing toner particles dispersed in a nonvolatile oil has a single photosensitive layer comprising a binder resin containing at least an electric charge generating agent, a hole transporting agent and an electron transporting agent on an electrically conductive substrate and the mobility of the electron transporting agent at 5 × 105 V/cm field intensity is ≥ $1.0 \times 10-8$ cm2/V/sec. The single layer type electrophotographic photoreceptor can be used in a wet development image forming apparatus using silicone oil as a developing solution and has high sensitivity and a long service life.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the monolayer mold electrophotography photo conductor used for the image formation equipment of a wet-developing method using the development solution which the toner particle distributed in non-volatile oil. At least on a conductive base A charge generating agent, The monolayer mold electrophotography photo conductor with which it had the single sensitization layer which consists of binder resin containing a hole transportation agent and an electronic transportation agent, and the mobility of said electronic transportation agent in field strength 5x105 V/cm is more than 1.0x10-8cm2/V/sec, and was characterized by *******.

[Claim 2] The monolayer mold electrophotography photo conductor according to claim 1 with which the content of said electronic transportation agent is characterized by being less than [more than 30wt%50wt%] to binder resin weight.

[Claim 3] The monolayer mold electrophotography photo conductor according to claim 1 or 2 with which the non-volatile oil used for said development solution is characterized by being the silicone system oil whose viscosity in 20 degrees C is 10-500cSt, and the solid content concentration of said development solution being 5 - 25wt%.

[Claim 4] The monolayer mold electrophotography photo conductor according to claim 1, 2, or 3 characterized by said binder resin containing the polycarbonate resin which has the repetitive construct unit shown by the general formula [1].

General formula [1]: [Formula 1]

$$-\left(0\overset{\mathsf{R}^{10}}{\longleftrightarrow}0\overset{\mathsf{R}^{11}}{\longleftrightarrow}0\overset{\mathsf{0}}{\longleftrightarrow}$$

(the inside of a general formula [1], and R10 and R11 are the same — or it differs and a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1–3 is shown.)

[Claim 5] 1 characterized by said binder resin containing the polycarbonate resin which has the structural unit shown by the repetitive construct unit shown by the general formula [1], and the general formula [2], 2, or the monolayer mold electrophotography photo conductor of three publications.

General formula [2]: [Formula 2]

(the inside of a general formula [2], and X20, X21 and X22 are the same — or it differs, and it is –(CH2) n–, n shows the integer of 1–6, and R20, R21, R22, and R23 are the same — or it differs, a hydrogen atom, a phenyl group, the alkyl group of carbon numbers 1–3, or an alkoxy group is shown, and m shows the numeric value of 0–200.)

[Claim 6] The monolayer mold electrophotography photo conductor according to claim 4 or 5 characterized by said binder resin containing the polycarbonate resin of the repetitive construct unit shown by the general formula [3] or the general formula [4].

General formula [3];

[Formula 3]

$$-\left(0 \stackrel{\mathsf{R}^{30}}{\bigcirc} \bigcirc \stackrel{\mathsf{C}}{\bigcirc} \stackrel{\mathsf{C}}{} \stackrel{\mathsf{C}}{\bigcirc} \stackrel{\mathsf{C}}{}$$

(the inside of a general formula [3], and R30 and R31 are the same -- or it differs and a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 is shown.)

General formula [4];

[Formula 4]

$$\begin{array}{c}
\begin{pmatrix}
R^{40} & CH_3 \\
CH_3 & CH_3
\end{pmatrix}$$

(the inside of a general formula [4], and R40 and R41 are the same — or it differs and a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1–3 is shown.)

[Claim 7] the repetitive construct unit shown by the general formula [1] to said binder resin total amount — 5 – 50-mol% — the monolayer mold electrophotography photo conductor according to claim 4, 5, or 6 characterized by containing.

[Claim 8] the repetitive construct unit shown by the general formula [2] to said binder resin total amount — 0.05 – two-mol% — the monolayer mold electrophotography photo conductor according to claim 5 or 6 characterized by containing.

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrophotography photo conductor used for wet—developing image formation equipments, such as an electrophotography type copying machine, facsimile, and a laser beam printer. It is related more with the organic photo conductor of the high sensitivity monolayer mold used for the image formation equipment of the wet-developing method which the toner particle distributed in non-volatile oil in the detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electrophotography development method using the Carlsson process is divided roughly into a dry-developing method and a wet-developing method. the image formation equipment using a dry-developing method — current [, such as a copying machine and a printer,] — although generally used widely, the image formation equipment using a wet-developing method is developed for many years, and it is produced commercially although it is a fraction.

[0003] However, generally [the image formation equipment using a wet-developing method], the toner is distributed in the liquid, and since it is possible to set toner particle size to 1 micrometer or less, the image obtained serves as high definition very much. For this reason, with commercial-scene expansion of the full color printer by which high definition in recent years is called for, it is again brought into the limelight and development is furthered.

[0004] Since the development solution which the toner particle distributed is used for the image formation equipment using a wet-developing method into a liquid as mentioned above, it is immersed into said development solution in all or some of photo conductor drum. As a liquid (toner distribution solvent) used for a development solution, the aliphatic series system hydrocarbon called Isopar is common. And inorganic photo conductors with which a sensitization layer component is not eluted, such as a selenium and an amorphous silicon, have been suitably used into Isopar.

[0005] On the other hand, the organic photo conductor is used in recent years more widely than the aforementioned inorganic photo conductor from having the advantage that manufacture is easy compared with the conventional inorganic photo conductor, cost is cheap, and the alternative of photo conductor ingredients, such as a charge transportation agent, a charge generating agent, and binding resin, is various, the degree of freedom of a functional design is high, and there is no toxicity.

[0006] There is a laminating mold photo conductor which carried out the laminating of the monolayer mold photo conductor which distributed the charge transportation agent (a hole transportation agent or electronic transportation agent) in the same sensitization layer with the charge generating agent, and the charge generating layer containing a charge generating agent and the charge transportation layer containing a charge transportation agent among the organic photo conductors.

[0007] Especially, there are few interfaces between that the coat defect at the time of forming that structure is easy and manufacture is easy and a layer can be controlled and a layer, and the monolayer mold photo conductor is in the limelight by the ability improving an optical property etc.

[0008] said laminating mold photo conductor and a monolayer mold photo conductor — positive/negative — although it can be used for any electrification mold, it is in use that a laminating mold generally uses negative electrification and a monolayer mold by forward electrification for the reasons of the sequence of lamination, the property of a photo conductor component, etc.

[0009] For this reason, since a monolayer mold organic photo conductor is the same forward electrification mold when transposing to the organic photo conductor which an inorganic photo conductor to cost is cheap, and does not have toxicity since it is usually used with a forward electrification mold, inorganic photo conductors used suitable for the image formation equipment using said wet-developing method, such as a

selenium and an amorphous silicon, become advantageous. [00010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since it is immersed into a development solution (Isopar) in all or some of photo conductor drum as mentioned above when using a common organic photo conductor for the image formation equipment using a wet-developing method, Appearance change of a cracking crack etc. occurs on a photo conductor front face, low-molecular-weight matter, such as a charge transportation agent (a hole transportation agent or electronic transportation agent), is eluted in a development solution, the phenomenon in which electrification falls or sensibility gets worse occurs, and a good image becomes is hard to be obtained.

[0011] Then, by using the organic photo conductor which gave the overcoat (surface protective layer) with thermosetting resin, such as silicon resin, melamine resin, and an epoxy resin, further for the front face of an organic photo conductor, the endurance over Isopar is discovered and preventing the elution of a charge transportation agent is proposed. However, by giving an overcoat, sensibility gets worse remarkably and the big problem that a manufacturing cost becomes high newly arises.

[0012] For this reason, development research of the wet-developing system which used non-volatile oil, such as silicone system oil and fluorine system oil, as a development solution is carried out recently. To an organic sensitization layer, these non-volatile oil is inactive, and nonpoisonous and since it is odorless, it can solve the trouble at the time of the Isopar use.

[0013] Then, the purpose of this invention is usable to the wet-developing system which used the above-mentioned non-volatile oil for the development solution, is high sensitivity, and is offering a still longer lasting monolayer mold electrophotography photo conductor.

[0014]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose wholeheartedly as a result of research, at least on a conductive base A charge generating agent, It has the sensitization layer which consists of binder resin containing a hole transportation agent and an electronic transportation agent. The monolayer mold photo conductor whose mobility of said electronic transportation agent in field strength 5x105 V/cm is more than 1.0x10-8cm2/V/sec was usable to the wet-developing system which used non-volatile oil for the development solution, and it found out that it was high sensitivity. [0015]

The monolayer mold photo conductor of [detailed-description] this invention is equipped with the sensitization layer which consists of binder resin which contains a charge generating agent, and a hole transportation agent and an electronic transportation agent at least on a conductive base, and is characterized by the mobility of said electronic transportation agent in field strength 5x105 V/cm being more than 1.0x10-8cm2/V/sec. For example, if the mobility of an electronic transportation agent is more than 1.0x10-8cm2/V/sec in the case of a forward electrification monolayer mold photo conductor In order to negate the plus charge of the sensitization layer front face where the electron generated in the sensitization layer by exposure moved to the sensitization layer front face promptly, and was charged in plus, Sensibility becomes very good and a very high-definition image can be obtained at a long period of time in the image formation system which used non-volatile oil for the development solution.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0017] [Wet-developing image formation equipment] The wet-developing image formation equipment with which the monolayer mold photo conductor of this invention is used is explained. The important section cross section of said image formation equipment using a wet developing was shown in <u>drawing 1</u> as an example. [0018] The monolayer mold photo conductor 1 is rotating with constant speed in the direction of an arrow head, and an electrophotography process is performed in order of a degree on the front face of the monolayer mold photo conductor 1. That is, the toner by the development by formation of electrification, exposure of the printing pattern by the exposure light source 3, and the toner image of a printing pattern with the wet—developing machine 4, the imprint of the toner to the imprint material (paper) 6 with the imprint machine 5, and the cleaning blade 7 fails to scratch with the electrification vessel 2, and electric discharge by the electric discharge light source 8 is performed at the last.

[0019] Development solution 4a by which the toner was distributed is carried by developing-roller 4b, it is impressing development bias to developing-roller 4b, on the front face of the monolayer mold photo conductor 1, is drawn by the toner and developed. 5 - 25wt% of the solid content concentration of development solution 4a is desirable. Moreover, as non-volatile oil used for development solution 4a, silicone system oil is used suitably and the silicone system oil whose viscosity in 20 degrees C is 10-500cSt is desirable especially. [0020] Next, the above-mentioned non-volatile oil is explained to a detail about the monolayer mold photo

conductor which was used for the development solution and which is used for wet-developing image formation equipment.

[0021] [Charge transportation agent] The monolayer mold photo conductor of this invention contains a charge generating agent, a hole transportation agent, and an electronic transportation agent in a monolayer at least, and is characterized by the mobility of said electronic transportation agent in field strength 5x105 V/cm being more than 1.0x10-8cm2/V/sec.

[0022] <Electronic transportation agent> As an electronic transportation agent which has said mobility, the compound shown by the general formula [5] – the general formula [12] is mentioned, for example. [0023] General formula [5];

[Formula 5]

(R50 and R51 show the same or the alkyl group which may differ and may have a substituent among a general formula [5].)

[0024] General formula [6];

[Formula 6]

(R60 and R61 show the same or the univalent hydrocarbon group which may differ and may have a substituent among a general formula [6].)

[0025] General formula [7];

[Formula 7]

(R70 shows the alkyl group or aryl group which may have a halogen atom and a substituent among a general formula [7], and R71 shows alkyl group [which may have a substituent], aryl group, or radical:-O-R71a.) R71a shows the alkyl group or aryl group which may have a substituent.

[0026] General formula [8];

[Formula 8]

(R80, R81, R82, and R83 show the same or the alkyl group which may differ and may have a substituent among a general formula [8].)

[0027] General formula [9];

[Formula 9]

(R90 and R91 show the same or the alkyl group which may differ and may have a substituent among a general formula [9].)

[0028] General formula [10]:

[Formula 10]

(R100-R103 show the same or the aralkyl radical which may have the aryl group which may differ and may have a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-12, the alkoxy group of carbon numbers 1-12, and a substituent, a cycloalkyl radical, and a substituent, and an alkyl halide radical among a general formula [10].) A substituent shows a halogen atom, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, a hydroxyl group, a cyano group, the amino group, a nitro group, and an alkyl halide radical. [0029] General formula [11];

[Formula 11]

(R110 and R111 show the same or the aralkyl radical which may have the aryl group which may differ and may have a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–12, the alkoxy group of carbon numbers 1–12, and a substituent, a cycloalkyl radical, and a substituent, and an alkyl halide radical among a general formula [11].) The same or the aralkyl radical which may differ and may have a hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–12, the alkoxy group of carbon numbers 1–12, and a substituent and the phenoxy group which may have a substituent, and an alkyl halide radical may be shown, and two or more radicals may join together, and R112–R116 may form a ring. A substituent shows a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–6, the alkoxy group of carbon numbers 1–6, a hydroxyl group, a cyano group, the amino group, a nitro group, and an alkyl halide radical.

[0030] General formula [12];

[Formula 12]

(R120-R123 show the same or the aralkyl radical which may have the aryl group which may differ and may have a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-12, the alkoxy group of carbon numbers 1-12, and a substituent, a cycloalkyl radical, and a substituent, and an alkyl halide radical among a general formula [12].) R124 and R125 are the same — or it differs and a hydrogen atom and the alkyl group of carbon numbers 1-12 are shown. R126-R133 show the same or the aryl group which may differ and may have a hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-12, the alkoxy group of carbon numbers 1-12, and a substituent, and an alkyl halide radical. A substituent shows a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, a hydroxyl group, a cyano group, the amino group, a nitro group, and an alkyl halide radical.

[0031] In this invention, an electronic transportation agent uses only one sort, and also may blend and use two or more sorts.

[0032] As for especially the content of the above-mentioned electronic transportation agent, less than [more than 30wt%50wt%] is desirable to binder resin weight. When the content of an electronic transportation agent is smaller than 30wt(s)%, it is in the inclination for the sensibility of a monolayer mold photo conductor to get worse, and when larger than 50wt%, a sensitization layer crystalizes or there is an inclination for the abrasion loss of a sensitization layer to increase by the cleaning blade.

[0033] Although the compound of the arbitration which has hole transportation ability can be used for the monolayer mold photo conductor of <hole transportation agent> this invention as an usable hole transportation agent, it is desirable that a hole transportation agent contains especially the compound shown by general formula [13] – [16].

[0034] General formula [13]:

[Formula 13]

the inside of a general formula [13], and R130, R131, R132 and R133 are the same — or it differs, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aralkyl radical, or a halogen atom is shown, and m, n, p, and q are the same — or it differs and the integer of 0–3 is shown. R134 and R135 are the same — or it differs and a hydrogen atom or an alkyl group is shown. Moreover, —X— is [Formula 14].

[0035] General formula [14];

(Among a general formula [14], R140 and R142 show the same or the alkyl group which may differ and may have a substituent, and show that R141 and R143 are the same or the alkyl group which may differ and may have a hydrogen atom or a substituent.)

[0036] General formula [15];

(Among a general formula [15], it differs and R150, R151, R152 </SUP>, and R153 and R154 show the same, the alkyl group which may have a hydrogen atom, a halogen atom, and a substituent, or an alkoxy group.) [0037] General formula [16];

(Among a general formula [16], it differs and R160, R161, R162, and R163 show the same or the alkyl group which may have a halogen atom and a substituent, an alkoxy group, or an aryl group.) a, b, c, and d are the same — or it differs and the integer of 0–5 is shown. in addition, the time of a, b, c, or d being two or more — every — R160 may differ from R161, R162, and R163.

[0038] In this invention, a hole transportation agent uses only one sort, and also may blend and use two or more sorts.

[0039] As for the content of the above-mentioned hole transportation agent, less than [more than 20wt% 100wt%] is desirable to binder resin weight.

[0040] [Binder resin] As binder resin used for the monolayer mold photo conductor of this invention, it is desirable to contain the polycarbonate resin which has the repeat structural unit especially shown by the general formula [1] or the general formula [2] although it is possible to use the resin of arbitration, such as polycarbonate resin, polyester resin, and polyarylate resin.

[0041] General formula [1]: [Formula 19]

$$- \left(0 \stackrel{\mathsf{R}^{10}}{\longleftrightarrow} 0 \stackrel{\mathsf{R}^{11}}{\longleftrightarrow} 0 \stackrel{\mathsf{Q}}{\longleftrightarrow} \right)$$

(the inside of a general formula [1], and R10 and R11 are the same — or it differs and a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1–3 is shown.)

[0042] General formula [2]: [Formula 20]

(the inside of a general formula [2], and X20, X21 and X22 are the same — or it differs, and it is –(CH2) n–, n shows the integer of 1–6, and R20, R21, R22, and R23 are the same — or it differs, a hydrogen atom, a phenyl group, the alkyl group of carbon numbers 1–3, or an alkoxy group is shown, and m shows the numeric value of 0–200.)

[0043] When binder resin contains the polycarbonate resin which has the repeat structural unit shown by the general formula [1] or the general formula [2], the abrasion loss of the sensitization layer by blade cleaning decreases, and very high-definition image formation becomes possible at a long period of time.

[0044] Moreover, when binder resin contains the polycarbonate resin which has the repetitive construct unit shown by the general formula [1] or the general formula [2], and the repetitive construct unit shown by the general formula [3] or the general formula [4], it is still more effective in the improvement in sensibility. [0045] General formula [3];

[Formula 21]

$$-\left(0 \stackrel{R^{30}}{\longleftrightarrow} O \stackrel{R^{31}}{\circ} O\right)$$

(the inside of a general formula [3], and R30 and R31 are the same -- or it differs and a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 is shown.)

[0046] General formula [4];

(the inside of a general formula [4], and R40 and R41 are the same — or it differs and a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1–3 is shown.)

[0047] As mentioned above, although the polycarbonate resin which has the repetitive construct unit this is indicated to be by the general formula [1] or the general formula [2] is effective in wear-resistant improvement, it is inferior to compatibility with a charge transportation agent. On the other hand, the polycarbonate resin which has the repetitive construct unit shown by the general formula [3] or the general formula [4] has good compatibility with a charge transportation agent. For this reason, by using together the polycarbonate resin which has the repetitive construct unit shown by the general formula [1] or the general formula [2], and the polycarbonate resin of the repetitive construct unit shown by the general formula [3] or the general formula [4], it becomes easy to carry out molecular dispersion of the charge transportation agent into binder resin, the migration effectiveness of a charge improves, and it is thought that sensibility becomes good.

[0048] the repetitive construct unit the repetitive construct unit shown by the general formula [1] is indicated to be by 5 - 50-mol % and a general formula [2] to a binder resin total amount -- 0.05 - two-mol% -- containing is desirable. If the content of the repetitive construct unit shown by the general formula [1]

increases more than 50-mol%, when compatibility with a charge transportation agent will fall as mentioned above, sensibility gets worse, and when fewer than five-mol%, there is an inclination for abrasion resistance to get worse. Moreover, if the content of the repetitive construct unit shown by the general formula [2] increases more than two-mol%, sensibility will worsen for the same reason as the above, and when fewer than 0.05-mol%, it is in the inclination for abrasion resistance to get worse.

[0049] Independent or two sorts or more can be used for the above-mentioned binder resin, blending or copolymerizing. As for the weight average molecular weight of the binder resin used for the monolayer mold photo conductor of this invention, 10,000-400,000, and also 30,000-200,000 are desirable.

[0050] [Charge generating agent] as a charge generating agent used for the electrophotography photo conductor of this invention For example, phthalocyanine pigment, such as a non-metal phthalocyanine, oxotitanylphthalocyanine, and a hydroxy gallium phthalocyanine, A perylene system pigment, a bis-azo pigment, a JIOKETO pyrrolo pyrrole pigment, a non-metal naphthalocyanine pigment, A metal naphthalocyanine pigment, a SUKUA line pigment, a tris azo pigment, an indigo pigment, An AZURENIUMU pigment, a cyanine pigment, a pyrylium pigment, an anthanthrone pigment, A triphenylmethane color system pigment, the Indanthrene pigment, a toluidine system pigment, a pyrazoline system pigment, Conventionally well-known charge generating agents, such as an organic photo conductor called the Quinacridone system pigment and inorganic photoconduction ingredients, such as a selenium and selenium-tellurium, a selenium-arsenic, a cadmium sulfide, and an amorphous silicon, are mentioned.

[0051] The charge generating agent of the above-mentioned instantiation can blend and use independent or two sorts or more so that it may have absorption wavelength to a desired field.

[0052] Since the photo conductor which has sensibility is needed for a wavelength field 700nm or more, phtalo SHININ system pigments, such as a non-metal phthalocyanine, oxo-titanylphthalocyanine, and a hydroxy gallium phthalocyanine, are suitably used for the image formation equipment of digital optical system, such as a laser beam printer and facsimile, which used especially the light sources, such as semiconductor laser, among the charge generating agents of the above-mentioned instantiation. In addition, it is not limited especially about the crystal mold of the above-mentioned phthalocyanine pigment, but various things can be used. [0053] the above-mentioned charge generating agent — total binder resin weight — receiving — 0.1 – 50wt%, and further 0.5 – 30wt % — it is desirable to make it contain.

[0054] The sensitization layer membrane thickness of the monolayer mold photo conductor of this invention has 5-100 micrometers and desirable about further 10-50 micrometers.

[0055] Degradation inhibitors, such as well-known various additives, for example, an anti-oxidant, a radical supplement agent, a singlet quencher, and an ultraviolet ray absorbent, a softener, a plasticizer, a surface treatment agent, an extending agent, a thickener, a distributed stabilizer, a wax, an acceptor, a donor, etc. can be conventionally blended with a sensitization layer in the range which does not have a bad influence on the electrophotographic properties other than each above-mentioned component. Moreover, in order to raise the sensibility of a sensitization layer, well-known sensitizers, such as a terphenyl, halo naphthoquinones, and an acenaphthylene, may be used together with a charge generating agent.

[0056] Between the base material and the sensitization layer, the barrier layer may be formed in the range which does not check the property of a photo conductor.

[0057] The glass covered with the plastic material which could use the various ingredients which have conductivity as a base material with which a sensitization layer is formed, for example, metal simple substances, such as iron, aluminum, copper, tin, platinum, silver, vanadium, molybdenum, chromium, cadmium, titanium, nickel, palladium, an indium, stainless steel, and brass, and the above-mentioned metal vapor-deposited or laminated, an aluminium iodide, the tin oxide, indium oxide, etc. is raised.

[0058] According to the structure of the image formation equipment which uses the configuration of a base material, you may be any, such as the shape of the shape of a sheet, and a drum, and the base material itself has conductivity, or the front face of a base material should just have conductivity. Moreover, as for a base material, what has sufficient mechanical strength on the occasion of use is desirable.

[0059] What is necessary is to carry out distributed mixing of the charge generating agent of said instantiation, a charge transportation agent, the binder resin, etc. with a suitable solvent using a well-known approach, for example, a roll mill, a ball mill, attritor, a paint shaker, an ultrasonic disperser, etc., to adjust dispersion liquid, to apply this with a well-known means and just to dry it, in forming by the approach of spreading of a sensitization layer.

[0060] As a solvent for producing the above-mentioned dispersion liquid, various organic solvents are usable. For example, alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, Aliphatic series system hydrocarbons, such as n-hexane, an octane, and a cyclohexane, benzene, Aromatic series system hydrocarbons, such as toluene and a xylene, dichloromethane, a dichloroethane, Halogenated hydrocarbon,

such as chloroform, a carbon tetrachloride, and a chlorobenzene, Wood ether, diethylether, a tetrahydrofuran, ethylene glycol wood ether, Ester, such as ketones, such as ether, such as diethylene-glycol wood ether, an acetone, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone, ethyl acetate, and methyl acetate, dimethyl formaldehyde, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, etc. are raised. These solvents are independent, or two or more sorts are mixed and they are used.

[0061] Furthermore, in order to improve dispersibility, such as a charge generating agent and a charge transportation agent, and smooth nature of a sensitization layer front face, a surface active agent, a leveling agent, etc. may be used.

[0062]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained. In addition, the following operation gestalten are examples which materialized this invention, and do not limit the technical range of this invention.

[0063] [Production of a monolayer mold photo conductor] As a [examples 1–11] charge generating agent, X type non-metal phthalocyanine 2.5 weight section, One sort chosen from ETM-1—8 as HTM-1 (60 weight sections) and an electronic transportation agent as a hole transportation agent (35 weight sections), One sort (100 weight sections) chosen from Resin-1—3 of weight average molecular weight 100,000 as binder resin was distributed or dissolved in the ball mill with the tetrahydrofuran 400 weight section for 24 hours, and the coating liquid for monolayer mold sensitization layers was prepared. And this coating liquid was applied with the dip coating method on the aluminum element tube as a base material, 135 degrees C and hot air drying for 45 minutes were performed, and the monolayer mold photo conductor which has the single sensitization layer of 26 micrometers of thickness was produced.

[0064] The monolayer mold photo conductor was produced like examples 1-8 except having used one sort chosen from ETM-9--11 as a [examples 1-3 of comparison] electronic transportation agent.

[0065] in addition, the mobility of the electronic transportation agent used for the monolayer mold photo conductor of the above-mentioned example and the example of a comparison — the bottom of ordinary temperature, and the usual TOF (TimeOfFlight) — it measured by law. Field strength was made into 5x105 V/cm. To total-solids concentration including binder resin (bisphenol Z mold polycarbonate resin of weight average molecular weight 40,000) solid content, it was made to dissolve with 40wt% charge transportation agent concentration, and the measurement sample was applied on the base material, and produced by performing 80 degrees C and heat treatment for 30 minutes. Sample thickness could be 7 micrometers. [0066] [HTM-1]

[Formula 23]

[0067] [ETM-1]

[0068] [ETM-2]

[0069] [ETM-3] [Formula 26]

[0070] [ETM-4]

[Formula 27]

[0071] [ETM-5]

[0072] [ETM-6]

[Formula 29]

[0073] [ETM-7]

[0074] [ETM-8]

[Formula 31]

[0075] [ETM-9]

[0076] [ETM-10]

[Formula 33]

[0077] [ETM-11]

[Formula 34]

[0078] [Resin-1] [Formula 35]

$$-\left(0-\right)-\left(0-\right)-\left(0-\right)$$

a: b = 20.0:80.0

[Formula 36]

[0080] [Resin-3] [Formula 37]

[0081] The following **** test evaluation was carried out about the monolayer mold photo conductor of each above—mentioned example and the example of a comparison.

[0082] [A mark copy trial, and the electrical property and wear-resistant evaluation of a photo conductor] It carried in the image formation equipment (Antico70 reconstruction machine made from capital SERAMITA, Inc.) which has the wet-developing process similar to drawing 1 which makes 780nm laser the exposure light source for the monolayer mold photo conductor obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison, and which used silicone system oil for the development solution, and the **** trial of 30,000 sheets was carried out. And the thickness before and behind a **** trial was measured, and the difference was computed as abrasion loss. Moreover, the rest potential at the time of setting initial surface potential as +500V about all monolayer mold photo conductors (sensibility) was measured with the probe 9 (drawing 1). [0083] About rest potential, the case of being larger than good and 120V was made improper for 120V less or equal. About abrasion loss, it is desirable that it is 3 micrometers or less in the **** trial of 30,000 sheets. [0084]

[Table 1]

	ETM種類	Resin種類	移動度	表面電位	黑光後電位	摩耗量
_			(cm2/V/sec)	(V)	(V)	(µ m)
実施例1	ETM-1	Resin-1	3.90E-07	500	84	2.8
実施例2	ETM-2	Resin-1	6.20E-07	500	81	2.7
実施例3	ETM-3	Resin-1	6.10E-08	500	87	2.6
実施例4	ETM-4	Resin-1	3.20E-07	500	93	2.8
実施例5	ETM-5	Resin-1	4.30E-07	500	85	2.7
実施例6	ETM-6	Resin-1	5.80E-07	500	86	2.8
実施例7	ETM-7	Resin-1	5.40E-07	500	85	2.7
実施例8	ETM-8	Resin-1	5.70E-08	500	102	2.6
比較例1	ETM-9	Resin-1	8.99E-09	500	140	2.6
比較例2	ETM-10	Resin-1	3.41E-09	500	145	2.5
比較例3	ETM-11	Resin-1	9.28E-10	500	155	2.6
実施例9	ETM-3	Resin-2	6.10E-08	500	87	2.4
実施例10	ETM-3	Resin-3	6.10E-08	500	84	3.2

[0085] The evaluation result was shown in Table 1. First, as an electronic transportation agent, when mobility used ETM-1—8 more than 1.0x10-8cm2/V/sec, rest potential became less than [120V], but when ETM-9—11 with mobility smaller than 1.0x10-8cm2/V/sec were used, rest potential became large and became improper from 120V.

[0086] Moreover, in the **** trial of 30,000 sheets, when ETM-1—8 were used, there was no generating of image fogging in the **** trial of 30,000 sheets, but when ETM-9 or -10 was used, image fogging occurred in **** of five omasums. Since early sensibility is bad, since sensibility aggravation advanced further, this is considered with the increment in **** number of sheets. In addition, when ETM-11 were used, image fogging occurred from the first stage.

[0087] Next, when Resin-1 which is the copolymer of a general formula [1] or a general formula [2], and a general formula [3], and -2 were used, abrasion loss was set to 3 micrometers or less, and it became clear that it is effective in wear-resistant improvement. [0088]

[Effect of the Invention] On a conductive base, it has the sensitization layer which consists of binder resin which contains a charge generating agent, and a hole transportation agent and an electronic transportation agent at least. The mobility of said electronic transportation agent in field strength 5x105 V/cm the monolayer mold photo conductor more than 1.0x10-8cm2/V/sec It became clear that it is usable to the image formation equipment of a wet-developing method using the development solution which the toner particle distributed in non-volatile oil, such as silicone system oil.

[0089]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

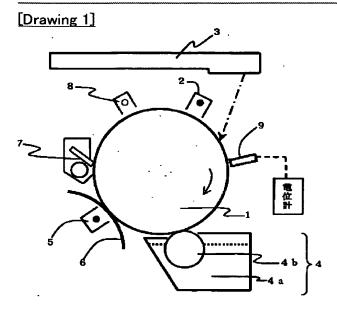
[Drawing 1] As an example, the important section cross section of the wet-developing image formation equipment which used non-volatile oil is shown as a development solution.

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-5391 (P2003-5391A)

(43)公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
G03G	5/04		G 0 3 G	5/04		2H068
	5/05	101		5/05	101	2H069
	5/06	3 1 1		5/06	3 1 1	
	9/12			9/12		
		3 1 1		•	311	

審査請求 有 請求項の数8 OL (全 10 頁)

(21)出願番号	特局2001-190946(P2001-190946)	(71) 出願人 000006150			
(CI) THENET (3	101342001 130340(12001 130340)	京セラミタ株式会社			
(00) thee to	Wr21045 C HOET (0001 C 05)				
(22)出顧日	平成13年6月25日(2001.6.25)	大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号			
		(72)発明者 東 潤			
		大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ			
		ミタ株式会社内			
		(72)発明者 内田 真紀			
		大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ			
		ミタ株式会社内			
		Fターム(参考) 2H068 AA13 AA28 AA31 BB25 BB26			
		BB33			
		2H069 BA00 CA16			

(54) 【発明の名称】 単層型電子写真感光体

(57)【要約】

不揮発性オイルを現像溶液に使用した湿式現像現像方式 の画像形成装置に使用可能であって、高感度で長寿命な 単層型電子写真感光体を提供する。

【構成】不揮発性オイル中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式現像方式の画像形成装置に使用される単層型電子写真感光体であって、導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、ホール輸送剤、電子輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる単一の感光層を備え、電界強度5×10°V/cmにおける前記電子輸送剤の移動度が1.0×10-8cm²/V/sec以上であることを特徴とした単層型電子写真感光体。

【効果】本発明により、現像溶液に、例えばシリコーン 系オイルを使用した湿式現像画像形成装置に使用可能 で、高感度で長寿命な単層型電子写真感光体を得ること ができる。 【特許請求の範囲】

【請求項1】不揮発性オイル中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式現像方式の画像形成装置に使用される単層型電子写真感光体であって、導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、ホール輸送剤、電子輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる単一の感光層を備え、電界強度5×10⁵ V/c mにおける前記電子輸送剤の移動度が1.0×10⁻⁸ c m²/ V/s e c 以上でありることを特徴とした単層型電子写真感光体。

【請求項2】前記電子輸送剤の含有量が、バインダー樹脂重量に対して30wt%以上50wt%以下であることを特徴とする請求項1記載の単層型電子写真感光体。

【請求項3】前記現像溶液に使用される不揮発性オイルが、20℃における粘度が10~500cStであるシリコーン系オイルであり、且つ、前記現像溶液の固形分濃度が、5~25wt%であることを特徴とする請求項1または2記載の単層型電子写真感光体。

【請求項4】前記バインダー樹脂が、一般式 [1] で示される繰返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2または3記載の単層型電子写真感光体。

一般式 [1]:

【化1】

(一般式 [1] 中、R ¹⁰ 、R ¹¹ は、同一または異なっ て、水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示 す。)

【請求項5】前記バインダー樹脂が、一般式 [1] で示される繰返し構造単位と一般式 [2] で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする1、2または3記載の単層型電子写真感光体。一般式 [2]:

(一般式 [2] 中、 X^{20} 、 X^{21} 、 X^{22} は、同一または異なってー (CH_2) $_n$ 一で、n は 1 ~ 6 の整数を示し、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は、同一または異なって、水素原子、フェニル基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはアルコキシ基を示し、m は 0 ~ 2 0 0 の数値を示す。)

【請求項6】前記バインダー樹脂が、一般式[3]または一般式[4]で示される繰返し構造単位のポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする請求項4または5記載の単層型電子写真感光体。

一般式[3];

【化3】

$$-(0 \overset{R^{30}}{\longleftrightarrow} 0 \overset{C}{\circ})$$

(一般式 [3] 中、 R^{30} 、 R^{31} は、同一または異なって、水素原子または炭素数 $1\sim3$ のアルキル基を示す。)

一般式 [4];

【化4】

(一般式 [4] 中、 R^{40} 、 R^{41} は、同一または異なって、水素原子または炭素数 $1\sim3$ のアルキル基を示す。)

【請求項7】前記バインダー樹脂総量に対して、一般式 [1]で示される繰返し構造単位を5~50mo1%含 有することを特徴とする請求項4、5または6記載の単 層型電子写真感光体。

【請求項8】前記バインダー樹脂総量に対して、一般式[2]で示される繰返し構造単位を0.05~2mol%含有することを特徴とする請求項5または6記載の単層型電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンタ等の湿式現像画像形成装置に用いられる電子写真感光体に関するものである。より詳細には、不揮発性オイル中にトナー粒子が分散した湿式現像方式の画像形成装置に使用される、高感度な単層型の有機感光体に関するものである。【0002】

【従来の技術】カールソンプロセスを利用した電子写真現像方式は、乾式現像方式と湿式現像方式に大別される。乾式現像方式を用いた画像形成装置は、複写機、プリンタ等、現在広く一般的に使用されているが、湿式現像方式を用いた画像形成装置は、古くから開発され、少数ではあるが製品化されている。

【0003】しかしながら、湿式現像方式を利用した画像形成装置は、一般に、液体中にトナーが分散されており、トナー粒径を 1μ m以下にまですることが可能であるため、得られる画像は非常に高画質となる。このため、近年の高画質が求められるフルカラープリンターの市場拡大にともない、再び脚光を浴びつつあり、開発が進められている。

【0004】湿式現像方式を利用した画像形成装置は、 前述のように、液体中にトナー粒子が分散した現像溶液 を使用するため、感光体ドラムの全部または一部が、前

2

記現像溶液中に浸漬される。現像溶液に使用される液体 (トナー分散溶媒)としては、アイソパーと呼ばれる脂肪族系炭化水素が一般的である。そして、アイソパー中に感光層成分が溶出しないセレン、アモルファスシリコン等の無機感光体が好適に使用されてきた。

【0005】一方、有機感光体は、従来の無機感光体に 比べて製造が容易でありコストが安く、また、電荷輸送 剤、電荷発生剤、結着樹脂等の感光体材料の選択肢が多 様で機能設計の自由度が高く、毒性が無いという利点を 有することから、近年、前記の無機感光体よりも広く用 10 いられている。

【0006】有機感光体には、電荷輸送剤(ホール輸送 剤または電子輸送剤)を電荷発生剤とともに同一の感光 層中に分散させた単層型感光体と、電荷発生剤を含有す る電荷発生層と電荷輸送剤を含有する電荷輸送層とを積 層した積層型感光体とがある。

【0007】特に、構造が簡単で製造が容易であること、層を形成する際の皮膜欠陥を抑制できること、層間の界面が少なく、光学的特性を向上できること等により、単層型感光体が脚光を浴びている。

【0008】前記積層型感光体、単層型感光体は正負いずれの帯電型にも使用することができるが、層構成の順序、及び感光体構成材料の特性等の理由により、一般的に、積層型は負帯電、単層型は正帯電で使用するのが主流となっている。

【0009】このため、前記湿式現像方式を利用した画像形成装置に好適に使用されるセレン、アモルファスシリコン等の無機感光体は、通常正帯電型で使用されるため、無機感光体から、コストが安く毒性の無い有機感光体に置き換える場合においては、単層型有機感光体が同 30 じ正帯電型であるため有利となる。

[00010]

【発明が解決しようとする課題】一般の有機感光体を、湿式現像方式を利用した画像形成装置に使用する場合、前述のように感光体ドラムの全部または一部が現像溶液(アイソパー)中に浸漬されるため、感光体表面にヒビ割れ等の外観変化が発生し、電荷輸送剤(ホール輸送剤または電子輸送剤)等の低分子量物質が現像溶液中に溶出し、帯電が低下したり、感度が悪化するといった現象が発生し、良好な画像が得られ難くなる。

【0011】そこで、有機感光体の表面にさらにシリコン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂でオーバーコート(表面保護層)を施した有機感光体を使用することにより、アイソパーに対する耐久性が発現し、電荷輸送剤の溶出を防ぐことが提案されている。しかし、オーバーコートを施すことにより感度が著しく悪化し、また製造コストが高くなるという大きな問題が新たに生じる。

【0012】このため最近、現像溶液としてシリコーン 系オイルやフッ素系オイル等の不揮発性オイルを使用し 50 た湿式現像システムが開発研究されている。これらの不 揮発性オイルは、有機感光層に対して不活性で、また無 毒、無臭なため、アイソパー使用時の問題点を解決する ことができる。

【0013】そこで、本発明の目的は、上記の不揮発性 オイルを現像溶液に使用した湿式現像システムに使用可 能で、高感度で、更には長寿命な単層型電子写真感光体 を提供することである。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、上記目的を達成するために、導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、ホール輸送剤、電子輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、電界強度5×10⁵ V/c mにおける前記電子輸送剤の移動度が1.0×10⁻⁸ c m²/V/s e c以上である単層型感光体が、不揮発性オイルを現像溶液に使用した湿式現像システムに使用可能で、高感度であることを見出した。【0015】

[発明の詳細な説明] 本発明の単層型感光体は、導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、ホール輸送剤、電子輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、電界強度5×10⁵ V/c mにおける前記電子輸送剤の移動度が1.0×10⁻⁸ c m²/V/s e c 以上であることを特徴とする。例えば、正帯電単層型感光体の場合、電子輸送剤の移動度が、1.0×10⁻⁸ c m²/V/s e c 以上であると、露光により感光層中に発生した電子が速やかに感光層表面に移動し、プラスに帯電した感光層表面のプラス電荷を打ち消すため、感度が極めて良好となり、現像溶液に不揮発性オイルを使用した画像形成システムにおいて、長期に至って高品位な画像を得ることができる。

[0016]

【発明の実施形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0017】 〔湿式現像画像形成装置〕本発明の単層型 感光体が使用される湿式現像画像形成装置について説明 する。図1には、一例として、湿式現像を利用した前記 画像形成装置の要部断面模式図を示した。

【0018】単層型感光体1は、矢印の方向に一定速度で回転しており、単層型感光体1の表面で次の順に電子写真プロセスが行われる。すなわち、帯電器2により帯電、露光光源3による印字パターンの露光、湿式現像器4による印字パターンのトナー像の形成による現像、転写器5による転写材(紙)6へのトナーの転写、クリーニングブレード7によるトナーの掻き落とし、最後に除電光源8による除電が行われる。

【0019】トナーが分散された現像溶液4aは、現像ローラ4bによって運ばれ、現像ローラ4bに現像バイアスを印加することで、単層型感光体1の表面上にトナーが引き付けられて現像される。現像溶液4aの固形分

5

濃度は $5 \sim 2.5 \text{ w t}$ %が好ましい。また、現像溶液 4 a に使用される不揮発性オイルとしては、シリコーン系オイルが好適に使用され、特に、2.0 C における粘度が $1.0 \sim 5.0.0 \text{ c } \text{ S t}$ であるシリコーン系オイルが好ましい。

【0020】次に、上記の不揮発性オイルを現像溶液に使用した、湿式現像画像形成装置に使用される単層型感光体について詳細に説明する。

【0021】 〔電荷輸送剤〕本発明の単層型感光体は、 少なくとも電荷発生剤、ホール輸送剤、電子輸送剤を単 10 一層に含有し、電界強度 $5\times10^5\,\mathrm{V/c}$ mにおける前 記電子輸送剤の移動度が $1.0\times10^{-8}\,\mathrm{cm^2/V/s}$ e c 以上であることを特徴とする。

【0022】<電子輸送剤>前記移動度を有する電子輸送剤としては、例えば、一般式 [5] ~一般式 [12]で示される化合物が挙げられる。

【0023】一般式[5];

【化5】

(一般式 [5] 中、R⁵⁰、R⁵¹は、同一または異なって 置換基を有してもよいアルキル基を示す。)

【0024】一般式[6];

【化6】

(一般式 [6] 中、 R^{ω} 、 R^{61} は、同一または異なって 置換基を有してもよい 1 価の炭化水素基を示す。)

【0025】一般式[7];

【化7】

(一般式 [7] 中、 R^n はハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示し、 R^n は置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基、または基: $-O-R^{n_a}$ を示す。 R^{n_a} は置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示す。)

【0026】一般式[8];

【化8】

(一般式 [8] 中、 R^{80} 、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} は、同一または異なって置換基を有してもよいアルキル基を示す。)

【0027】一般式[9];

【化9】

(一般式 [9] 中、R⁹⁰、R⁹¹は、同一または異なって 置換基を有してもよいアルキル基を示す。)

【0028】一般式[10];

【化10】

(一般式 [10] 中、 R^{100} ~ R^{103} は、同一または異なって水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す。置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基を示す。)

【0029】一般式[11];

【化11】

(一般式 [11] 中、R¹¹⁰、R¹¹¹は、同一または異なって水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、置換基を有してもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す。R¹¹²~R¹¹⁶は、同一または異なって水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルコキシ基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基を示し、また、2つ以上の基が結合して環を形成してもよい。置換基は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素 数1~6のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ

7

基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基を示す。)

【0030】一般式[12];

(一般式 [12] 中、R¹²⁰ ~ R¹²³ は、同一または異なって水素原子、炭素数 1~12のアルキル基、炭素数 1~12のアルキル基、炭素数 1~12のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール 10基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す。R¹²⁴、R¹²⁵ は、同一または異なって水素原子、炭素数 1~12のアルキル基を示す。R¹²⁶ ~ R¹³³ は、同一または異なって水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~12のアルキル基、炭素数 1~12のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン化アルキル基を示す。置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1~6のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基を示す。) 20

【0031】本発明において、電子輸送剤は1種のみを使用する他、2種以上をブレンドして使用してもよい。 【0032】上記電子輸送剤の含有量は、バインダー樹脂重量に対して30wt%以上50wt%以下が特に好ましい。電子輸送剤の含有量が30wt%より小さい場合、単層型感光体の感度が悪化する傾向にあり、50wt%より大きい場合、感光層が結晶化したり、クリーニングブレードにより感光層の摩耗量が増大する傾向がある

【0033】<ホール輸送剤>本発明の単層型感光体に 30 使用可能なホール輸送剤としては、ホール輸送能を有する任意の化合物を使用することができるが、特に、ホール輸送剤が、一般式 [13]~[16]で示される化合物を含有することが好ましい。

【0034】一般式[13];

(一般式 $[1\ 3]$ 中、 R^{130} 、 R^{131} 、 R^{132} 及び R^{133} は同一または異なって、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、またはハロゲン原子を示し、m、n、p及びqは同一または異なって $0\sim3$ の整数を示す。 R^{134} 及び R^{135} は同一または異なって、水素原子またはアルキル基を示す。また、-X-は

【化14】

【化12】

または

【化15】



を示す。)

【0035】一般式[14];

【化16】

(一般式 $[1 \ 4]$ 中、 R^{140} 、 R^{142} は、同一または異なって置換基を有してもよいアルキル基を示し、 R^{141} 、 R^{143} は、同一または異なって水素原子または、置換基を有してもよいアルキル基を示す。)

【0036】一般式[15];

【化17】

(一般式 [15] 中、R¹⁵⁰ 、R¹⁵¹ 、R¹⁵² 、R¹⁵³ 及び R¹⁵⁴ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0037】一般式[16];

【化18】

$$(R^{160})_a$$
 $(R^{162})_c$ $(R^{161})_b$ $(R^{163})_d$

(一般式 [16] 中、R¹⁶⁰、R¹⁶¹、R¹⁶²及びR¹⁶³は同一または異なって、ハロゲン原子、置換基を有しても

よい、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を示す。 a、b、c及びdは同一または異なって0~5の整数を示す。なお、a、b、cまたはdが2以上のとき、各 R^{160} 、 R^{161} 、 R^{162} 及び R^{163} は異なっていてもよい。)

【0038】本発明において、ホール輸送剤は1種のみを使用する他、2種以上をブレンドして使用してもよい。

【0039】上記ホール輸送剤の含有量は、バインダー 樹脂重量に対して20wt%以上100wt%以下が好 10 ましい

【0040】〔バインダー樹脂〕本発明の単層型感光体に使用されるバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂等、任意の樹脂を使用することが可能であるが、特に、一般式 [1] または一般式 [2] で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂を含有することが好ましい。

【0041】一般式[1]:

【化19】

(一般式 [1] 中、R™、R™は、同一または異なって、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す。)

【0042】一般式[2]:

(一般式 [2] 中、 X^{20} 、 X^{21} 、 X^{22} は、同一または異なって $-(CH_2)_n$ 一で、n は 1 ~ 6 の整数を示し、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は、同一または異なって、水素原子、フェニル基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはアルコキシ基を示し、m は 0 ~ 2 0 0 の数値を示す。)

【0043】バインダー樹脂が、一般式 [1] または一般式 [2] で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂を含有する場合、ブレードクリーニングによる感光層の摩耗量が減少し、長期に至って高品位な画像形成が可能となる。

【0044】また、バインダー樹脂が、一般式 [1]または一般式 [2]で示される繰返し構造単位と、一般式 [3]または一般式 [4]で示される繰返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂を含有する場合に、更に感度向上に有効である。

【0045】一般式[3];

【化21】

10

(一般式 [3] 中、 R^{30} 、 R^{31} は、同一または異なって、水素原子または炭素数 $1\sim3$ のアルキル基を示す。)

【0046】一般式[4];

【化22】

$$-\left(0 \stackrel{\mathsf{CH}_3}{\longrightarrow} - \stackrel{\mathsf{CH}_3}{\stackrel{\mathsf{CH}_3}{\longrightarrow}} \stackrel{\mathsf{R}^{41}}{\stackrel{\mathsf{O}}{\longrightarrow}} - \stackrel{\mathsf{C}}{\longrightarrow} - \stackrel{\mathsf{C}}$$

(一般式 [4] 中、R⁴⁰、R⁴¹は、同一または異なって、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す。)

【0047】これは、一般式[1]または一般式[2]で示される繰返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂は、前述のように、耐摩耗性向上には有効であるが、電荷輸送剤との相溶性に劣る。これに対して、一般式

[3] または一般式 [4] で示される繰返し構造単位を 有するポリカーボネート樹脂は電荷輸送剤との相溶性が 良好である。このため、一般式 [1] または一般式

[2]で示される繰返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂と、一般式[3]または一般式[4]で示される繰返し構造単位のポリカーボネート樹脂を併用することにより、電荷輸送剤が、バインダー樹脂中において分子分散し易くなり、電荷の移動効率が向上し、感度が良好になると考えられる。

【0048】バインダー樹脂総量に対して、一般式

[1]で示される繰返し構造単位は5~50mol%、一般式[2]で示される繰返し構造単位は0.05~2mol%含有することが好ましい。一般式[1]で示される繰返し構造単位の含有量が50mol%より多くなると、前記のように電荷輸送剤との相溶性が低下することにより感度が悪化し、5mol%より少ないと耐摩耗性が悪化する傾向がある。また、一般式[2]で示される繰返し構造単位の含有量が2mol%より多くなると、前記と同様の理由により、感度が悪くなり、0.05mol%より少ないと耐摩耗性が悪化する傾向にある

【0049】上記のバインダー樹脂は、単独または2種以上をブレンドまたは共重合して使用できる。本発明の単層型感光体に使用されるバインダー樹脂の重量平均分子量は10,000~400,000、更には30,000~200,000が好ましい。

【0050】〔電荷発生剤〕本発明の電子写真感光体に 使用される電荷発生剤としては、例えば、無金属フタロ シアニン、オキソチタニルフタロシアニン、ヒドロキシ

12

ガリウムフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ビスアゾ顔料、ジオケトピロロピロール顔料、無金属ナフタロシアニン顔料、金属ナフタロシアニン顔料、スクアライン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、アズレニウム顔料、シアニン顔料、ピリリウム顔料、アンサンスロン顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料といった有機光導電体や、セレン、セレンーテルル、セレンーヒ素、硫化カドミウム、アモルファスシリコンといった無機光導電材料等の、従の来公知の電荷発生剤が挙げられる。

【0051】上記例示の電荷発生剤は、所望の領域に吸収波長を有するように、単独または2種以上をブレンドして使用できる。

【0052】上記例示の電荷発生剤のうち、特に半導体レーザー等の光源を使用したレーザービームプリンタやファクシミリ等のデジタル光学系の画像形成装置には、700nm以上の波長領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えば無金属フタロシアニン、オキソチタニルフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等のフタロシニン系顔料が好適に使用される。なお、上記フタロシアニン系顔料の結晶型については特に限定されず、種々のものを使用できる。

【0053】上記の電荷発生剤は全バインダー樹脂重量 に対して0. $1\sim50$ w t %、更には0. $5\sim30$ w t %含有させることが好ましい。

【0054】本発明の単層型感光体の感光層膜厚は、5~100µm、更には10~50µm程度が好ましい。 【0055】感光層には、前述の各成分のほかに、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、従来公知の種々の30添加剤、例えば、酸化防止剤、ラジカル補足剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光層の感度を向上させるために、例えば、テルフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。

【0056】支持体と感光層間には、感光体の特性を阻 害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。

【0057】感光層が形成される支持体としては、導電 40性を有する種々の材料を使用することができ、例えば、鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等があげられる。

【0058】支持体の形状は、使用する画像形成装置の 構造に合わせて、シート状、ドラム状等のいずれであっ てもよく、支持体自体が導電性を有するか、あるいは支 50

持体の表面が導電性を有していればよい。また、支持体は使用に際して十分な機械的強度を有するものが好ましい。

【0059】感光層を塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、バインダー樹脂等を適当な溶剤とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシエーカー、超音波分散機等を用いて分散混合して分散液を調整し、これを公知の手段により塗布して乾燥させればよい。

【0060】上記分散液を作製するための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プタノール等のアルコール類、nーヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ジクロロメタン、ジクロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、デトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は単独で、または2種以上混合して用いられる。

【0061】さらに、電荷発生剤、電荷輸送剤等の分散性、感光層表面の平滑性を良くするために、界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

[0062]

【発明の実施形態】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明する。なお、以下の実施形態は本発明を具体化した一例であって、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【0063】〔単層型感光体の作製〕〔実施例1~1 1〕電荷発生剤としてX型無金属フタロシアニン2.5 重量部、ホール輸送剤としてHTM-1(60重量 部)、電子輸送剤としてETM-1~-8から選択された1種(35重量部)、バインダー樹脂として重量平均分子量100,000の、Resin-1~-3から選択された1種(100重量部)を、テトラヒドロフラン400重量部とともにボールミル中で24時間分散あるいは溶解させ、単層型感光層用塗布液を調合した。そして、この塗布液を、支持体としてのアルミニウム素管上にディップコート法にて塗布し、135℃、45分間の熱風乾燥を行ない、膜厚26μmの単一感光層を有する単層型感光体を作製した。

【0064】 [比較例 $1\sim3$] 電子輸送剤としてETM $-9\sim-11$ から選択された1種を使用した以外は、実施例 $1\sim8$ と同様にして単層型感光体を作製した。

10

20

【0065】なお、上記実施例及び比較例の単層型感光体に使用した電子輸送剤の移動度は常温下、通常のTOF(TimeOfFlight)法により測定した。電界強度は 5×10^5 V/cmとした。測定サンプルは、バインダー樹脂(重量平均分子量40,000のビスフェノール2型ポリカーボネート樹脂)固形分を含める全固形分濃度に対して、40 wt%の電荷輸送剤濃度で溶解させ、基材上に塗布し80 $\mathbb C$ 、30 分間の熱処理を行い作製した。サンプル膜厚は 7μ mとした。

[0066] [HTM-1]

[0067] [ETM-1]

【化24】

[0068] [ETM-2]

【化25】

[0069] [ETM-3]

【化26】

[0070] [ETM-4]

【化27】

[0071] [ETM-5]

【化28】

_ 🔿

[0072] [ETM-6]

H₃C(C₂H₅)₂C

【化29】

[0073] [ETM-7]

【化30】

[0074] [ETM-8]

$$\begin{array}{c} \text{C(CH}_3)_3 \\ \text{C(CH}_3)_3 \\$$

[0075] [ETM-9]

【化32】

[0076] [ETM-10]

【化33】

[0077] [ETM-11]

【化34】

[0078] [Resin-1] 【化35]

a:b=20.0:80.0

【0080】 [Resin-3] 【化37】

【0081】上記各実施例、比較例の単層型感光体について、下記の印写試験評価を実施した。

【0082】〔印写試験、及び感光体の電気特性・耐摩 耗性評価〕上記実施例、比較例で得られた単層型感光体 を、780nmのレーザを露光光源とする、現像溶液に シリコーン系オイルを使用した、図1と類似の湿式現像 プロセスを有する画像形成装置(京セラミタ株式会社製Antico70改造機)に搭載し、3万枚の印写試験を実施した。そして、印写試験前後の膜厚を測定し、その差を摩耗量として算出した。また、初期表面電位を全ての単層型感光体について+500 Vに設定した際の残留電位(感度)をプローブ9(図1)により測定した。【0083】残留電位については、120 V以下を可、120 Vより大きい場合を不可とした。摩耗量については、3万枚の印写試験で3 μ m以下であることが好ましい。

【0084】

3 77 U/C C	四1と親以り強氏現像			[201]			
i	ETM種類	Resin種類	移動度	表面電位	露光後電位	摩耗量	
			(cm2/V/sec)	(V)	(V)	(µ m)	
実施例1	ETM-1	Resin-1	3.90E-07	500	84	2.8	
実施例2	ETM-2	Resin-1	6.20E-07	500	_ 81	2.7	
実施例3	ETM-3	Resin-1	6.10E-08	500	87	2.6	
実施例4	ETM-4	Resin-1	3.20E-07	500	93	2.8	
実施例5	ETM-5	Resin-1	4.30E-07	500	85	2.7	
実施例6	ETM-6	Resin-1	5.80E-07	500	86	2.8	
実施例7	ETM-7	Resin-1	5.40E-07	500	85	2.7	
実施例8	ETM-8	Resin-1	5.70E-08	500	102	2.6	
比較例1	ETM-9	Resin-1	8.99E-09	500	140	2.6	
比較例2	ETM-10	Resin-1	3.41E-09	500	145	2.5	
比較例3	ETM-11	Resin-1	9.28E-10	500	155	2.6	
実施例9	ETM-3	Resin-2	6.10E-08	500	87	2.4	
実施例10	ETM-3	Resin-3	6.10E-08	500	84	3.2	

【0085】表1に評価結果を示した。まず、電子輸送剤として、移動度が 1.0×10^{-8} c m 2 / V / s e c 以上の $ETM-1\sim-8$ を使用した場合、残留電位が120 V以下となったが、移動度が 1.0×10^{-8} c m 2 / V / s e c より小さい $ETM-9\sim-11$ を使用した場合、残留電位が120 V より大きくなり不可となった。

【0086】また、3万枚の印写試験において、ETM -1~-8を使用した場合、3万枚の印写試験において 50 画像カブリの発生は無かったが、ETM-9または-1 0を使用した場合、5千枚の印写で画像カブリが発生した。これは、初期の感度が悪いため、印写枚数の増加にともなって、更に感度悪化が進行したためと考えられる。なお、ETM-11を使用した場合には、初期から画像カブリが発生した。

【0087】次に、一般式 [1] または一般式 [2] と、一般式 [3] との共重合体であるResin-1、 -2を使用した場合、摩耗量が3μm以下となり、耐摩 耗性向上に有効であることが明らかとなった。

[0088]

【発明の効果】導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、ホール輸送剤、電子輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、電界強度5×10⁵ V/cmにおける前記電子輸送剤の移動度が1.0×10⁻⁸ cm²/V/sec以上の単層型感光体が、シリコーン系オイル等の不揮発性オイル中にトナー粒子が分散した現像

溶液を用いた湿式現像方式の画像形成装置に使用可能であることが明らかとなった。

18

[0089]

【図面の簡単な説明】

【図1】一例として、現像溶液として、不揮発性オイル を使用した、湿式現像画像形成装置の要部断面模式図を 示す。

【図1】

